



62-21-01

CAU 1764

Express Mail No.: EL 501 637 058 US
PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application of: Xin Chen and Lianghua Wu

Group Art Unit: 1764

Application No.: 09/440,277

Examiner: Unassigned

Filed: November 15, 1999

Attorney Docket No.: 8031-007

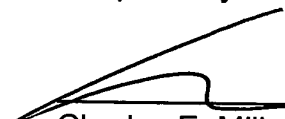
For: PROCESS FOR REMOVING UNREACTED
AMMONIA FROM AN EFFLUENT IN A
HYDROCARBON AMMOXIDATION
REACTIONRECEIVED
FEB 23 2001
C 1700 MAIL ROOMSUBMISSION OF CERTIFIED PRIORITY APPLICATIONCommissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Applicants respectfully submit a certified copy of Chinese Patent Application No. CN97106455.5 (with English translation of the cover page), filed June 6, 1997, priority benefit of which has been claimed for the above-identified application. It is requested that the certified priority application be made of record in this file and that the examiner acknowledges the receipt of the certified copy of the priority application.

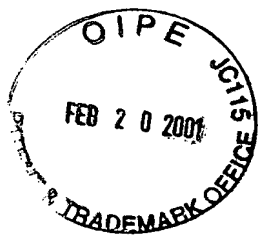
No fee is believed to be due for this submission. Should any fee be required, please charge it to Pennie & Edmonds LLP Deposit Account No. 16-1150.

Respectfully submitted,

Date: February 20, 2001
Charles E. Miller Reg. No. 24,576

PENNIE & EDMONDS LLP
1155 Avenue of the Americas
New York, New York 10036-2711
(212) 790-9090
Attorneys For Applicant

Enclosure



明 证

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 97 06 06

申 请 号： 97 1 06455.5

申 请 类 别： 发明专利

发 明 创 造 名 称： 烃类氨氧化流化床反应器

发 明 人 或 设 计 人： 陈 欣 吴粮华

申 请 人： 中国石油化工总公司

中国石油化工总公司上海石油化工研究院

RECEIVED
FEB 23 2001
TC 1700 MAIL ROOM

中华人民共和国

国家知识产权局局长

姜 颖

2000 年 8 月 11 日

权 利 要 求 书

- 1、一种烃类氨氧化流化床反应器，其特征在于流化床反应区上部安装有内部构件。
- 2、根据权利要求1所述烃类氨氧化流化床反应器，其特征在于内部构件包括填料、挡板、百页窗式板、挡网等可增加气固相接触效率的装置。
- 3、根据权利要求1所述烃类氨氧化流化床反应器，其特征在于内部构件在反应器内的位置，最下端在流化床反应器的气体分布板上面，正常反应条件下在催化剂流化床表面之下，深度不大于流化床层高度的20%，最上端不大于一级旋风分离器进口高度。
- 4、根据权利要求2所述烃类氨氧化流化床反应器，其特征在于填料由多孔板或筛网加工制成，其形状为圆形、圆筒形、方形、蜂巢形和其它有增加气固相接触效率的形状。
- 5、根据权利要求2所述烃类氨氧化流化床反应器，其特征在于填料的排列可为有规则或乱堆。
- 6、根据权利要求2所述烃类氨氧化流化床反应器，其特征在于填料可固定在反应器内或可在反应气流作用下可发生振动的形式。
- 7、根据权利要求2所述烃类氨氧化流化床反应器，其特征在于填料的开孔率为20～80%。
- 8、根据权利要求1所述烃类氨氧化流化床反应器，其特征在于填料的开孔率为35～60%。
- 9、根据权利要求2所述烃类氨氧化流化床反应器，其特征在于挡板或挡网包括多孔板或栅格板，开孔形状为圆形、椭圆形、方形、长方形、三角形。
- 10、根据权利要求9所述烃类氨氧化流化床反应器，其特征在于挡板或挡网开孔的上方可加上与开孔形状相适应的帽罩。
- 11、根据权利要求2所述烃类氨氧化流化床反应器，其特征在于挡板或挡网开孔率为20～80%。
- 12、根据权利要求11所述烃类氨氧化流化床反应器，其特征在于挡板或挡网开孔率为35～65%。
- 13、根据权利要求2所述烃类氨氧化流化床反应器，其特征在于挡板或挡网在流化床反应器内可以水平、垂直或成一定角度倾斜安放，当倾斜安放时，斜角应大于催化剂的休

止角。

14、根据权利要求 2 所述烃类氨氧化流化床反应器，其特征在于挡板或挡网之间的间距 L 可相同或不同，板间距为 $0.2 \sim 2.0L/D$ ， D 为流化床反应器内径。

15、根据权利要求 1 所述烃类氨氧化流化床反应器，其特征在于烃类为丙烷、丙烯、异丁烯。

烃类氨氧化流化床反应器

本发明涉及烃类氨氧化流化床反应器，特别是关于床层内安装有内部构件的流化床反应器。

烃类氨氧化制不饱和腈生产是石油化学工业的一个重要课题，其中丙烯和异丁烯氨氧化制丙烯腈和甲基丙烯腈早已工业化，烷烃的氨氧化也正在开发之中。这类反应存在一个共同问题，就是不饱和腈在碱性条件下是不稳定的，极易发生聚合。为此无论何种氨氧化反应，反应气体中的未反应氨均需除去。目前的工艺均采用硫酸急冷除去未反应氨，此法将产生大量含腈硫铵污水，很难处理。目前各国对三废处理要求很高，为此解决副产硫铵已成为引人注目的问题。

以丙烯氨氧化制丙烯腈为例：丙烯、氨和空气通过流化床反应器氨氧化生成主产品丙烯腈和副产品乙腈、氢氰酸、丙烯醛、丙烯酸、一氧化碳和二氧化碳，还有少量未反应的丙烯和氨。反应气体离开反应器后，经冷却进入中和塔，用硫酸水溶液吸收未反应氨生成硫铵。此时反应气体中部分水蒸汽也冷凝分出，会产生硫铵污水。除去未反应氨后的气体去水吸收塔，用低温水将气体中全部有机物吸收下来。吸收液去丙烯腈回收精制工序分离出高纯度丙烯腈、氢氰酸和粗乙腈。

在上述丙烯腈生产工艺中，用硫酸在中和塔除去反应气体中的未反应氨十分重要。因为丙烯腈和氢氰酸均是易聚合的物料，特别在中性和微碱性条件下更易聚合。这样不仅造成丙烯腈和氢氰酸产品的损失，而且也会对生产设备造成污染，同时产生硫铵污水。

硫铵污水组成十分复杂，大致包括以下几类：

1、高聚物：由于中和塔循环喷淋液的 PH 值控制在 2 ~ 7 范围，因此有一定量的反应产物，如丙烯腈、氢氰酸和丙烯醛发生聚合反应生成高聚物。各物料聚合损失量对总生成量计算，丙烯腈为 2 ~ 5 %，氢氰酸为 3 ~ 8 %，丙烯醛则高达 40 ~ 80 %，可见硫铵污水中高聚物含量很高。污水中的高聚物还有一个特点，即分子量分布很广，一部分高聚物分子量较小，可溶于硫铵污水，另一部分高聚物分子量较大，成为不溶于水的黑色固体，这就为回收硫铵造成另一层困难。

2、高沸物：中和塔操作温度一般为 80 °C 左右，因此反应气体中的丙烯酸被冷凝而存

在于硫铵污水中。还有一些是羟基化合物与氢氰酸缩合产生的高沸点氰醇。

3、低沸物：主要是溶解于硫铵污水中的丙烯腈、乙腈和氢氰酸等，其含量视喷淋液温度的不同，大致在 500 ~ 5000ppm。

4、催化剂粉末：在流化床反应器生产丙烯腈的过程中，被反应气体吹离催化剂床层的催化剂细粉，绝大部分经旋风分离器回收并返回床层。但也有少量催化剂细粉被气体吹出反应器，在中和塔被洗下。催化剂的吹出量以生产 1 吨丙烯腈计，约为 0.2 ~ 0.7kg。

由以上说明可知，从硫铵污水回收结晶硫铵十分困难。如果不回收硫铵而将其烧掉，又会产生二氧化硫造成大气的二次污染，许多国家不允许直接排放。硫铵污水用燃烧法处理的另一问题是燃烧温度要求达到 850 ~ 1100 °C 方能将污水中的氰化物烧掉，为此要消耗大量燃料。由于燃烧气中含二氧化硫对钢材有腐蚀，设置废热锅炉回收热量也有困难，高温气体直接放空也对大气环境造成热污染。

综上所述，丙烯腈生产中产生的硫铵污水造成很大问题，已经严重影响丙烯腈制造业的发展。因此开发不产生硫铵的丙烯腈生产工艺，即所谓“清洁工艺”已引起国际上丙烯腈行业的极大重视。该清洁工艺的关键在于反应时能提高氨的转化率，消除未反应的氨。

消除未反应氨的基本方法有两个：一是从催化剂着手，提高催化剂对氨的转化率。另一方法是从氨氧化反应出发，将丙烯氨氧化与消除未反应氨两个反应分开进行。

提高丙烯氨氧化催化剂对氨的转化率有一定难度。仅从氨氧化反应考虑，要求催化剂对氨的分解能力要小，即采用较低的丙烯与氨的比例即可得较高收率的丙烯腈。如果催化剂对氨的分解能力强，则氨的消耗将上升是不经济的。因此两种不同要求是互相矛盾的。目前催化剂对氨的转化率过低，在不增加氨耗的前提下提高催化剂对氨的转化率到一定水平也是值得关注的方向。由于丙烯氨氧化时也生成一定量丙烯酸，因此并不需要使催化剂对氨的转化率达到 100%，如果达到 97 ~ 98%，基本上也可不加硫酸中和。例如中国专利 96116456.5 就是提高催化剂氨转化率的实例。本发明人认为，从工厂长期稳定生产考虑还应有其他措施保证完全消除未反应氨。因为一种催化剂对氨的分解能力与催化剂的新旧程度有关，反应器的操作条件也有影响，工厂不可能保证操作条件长期不变。

利用丙烯氨氧化的二次反应除去未反应氨是比较有效的方法，且已有专利发表，US5457223、US5466857、JP96-27087 和 W09625391 报告在流化床反应器中用钨钼铁系催化剂进行丙烯氨氧化合成丙烯腈，在反应器上部稀相送入甲醇、乙腈或可被氧化的有机物，与氨反应可生成氢氰酸，同时将氨除去。在最佳条件下，氨可被完全反应。但是本发明人认为此方法存在问题，因为这些有机物与氨反应时需要氧气，但反应器稀相气体中残余氧

7
很少，因此催化剂将被过度还原，其结果不仅丙烯腈单收会下降，也将影响催化剂的稳定性。

W09623766 采用调节反应器进料的分子比，使生成的丙烯酸等有机酸与未反应氨的分子比为 $0.8 \sim 3.0$ ，这样以后未反应氨与有机酸化合生成相应的铵盐而不需用硫酸。此法的问题是生成有机酸的同时也会生成大量不饱和羰基化合物，不仅给丙烯腈的回收精制造成困难，也会降低丙烯腈单收。

本发明人对流化床反应器合成丙烯腈的基本过程进行研究发现，利用丙烯氨氧化的二次反应，不加任何可氧化的有机物也可消除反应气体中的未反应氨。

为克服上述文献中存在的不足，本发明的目的是提供一种烃类氨氧化流化床反应器，该反应器具有能提高氨转化率的功能，从而降低反应气体中未反应氨的含量。

本发明的目的是通过以下的技术方案来实现的：一种烃类氨氧化反应器，在流化床反应区上部安装内部构件。

上述技术方案中内部构件包括填料、挡板、百页窗式板、挡网等，内部构件起着破碎离开催化剂床层的反应气体的作用，增加了气体与催化剂的接触效率，有利于稀相反应区中丙烯氨氧化的二次反应，消除反应气体中的未反应氨。

内部构件在反应器内的位置，最下端在流化床反应器的气体分布板上面，正常反应条件下在催化剂流化层表面之下，深度不大于流化床层高度的 20% ，最上端不大于一级旋风分离器进口高度，最好在旋风分离器灰斗处。

所用填料由多孔板或 10 目以上的筛网加工制成，其形状为圆形、圆筒形、方形、蜂巢形和其它有增加气固相接触效率的形状，开孔率为 $20 \sim 80\%$ ，最好为 $35 \sim 60\%$ 。填料在反应器内的排列可乱堆或有规则，也可用特殊方法，如用弹簧固定填料，使其在反应气流作用下可振动，防止催化剂固定在其表面。

所用挡板或挡网包括多孔板或栅格板，其开孔形式可有多种不同形状，如圆形、椭圆形、方形、长方形、三角形等；开孔率为 $20 \sim 80\%$ ，最好为 $35 \sim 65\%$ 。在挡板或挡网开孔的上方可加上与开孔形状相适应的帽罩。挡板或挡网在反应器内的安放可成水平、垂直或有一定倾斜度，当倾斜安放时，斜角应大于催化剂的休止角，以防止催化剂堆积在其表面上。各层挡板或挡网之间的间距 L 可相同或不同，间距视反应器内径 (D) 大小而定，可在 $0.2 \sim 2.0L/D$ 之间。

氨在流化床反应器上部发生二次反应，也有热量产生，所以催化剂对氨的转化率不能过低，防止反应器上部的温度过高。本发明要求氨的转化率应大于 85% ，最好大于 93% 。

所有烯烃氨氧化催化剂均适用于本发明，但最好为以氧化铝为主要成分的催化剂，如果催化剂对氨有较高的转化率更佳。

流化床反应器的线速与反应器上部稀相中催化剂的浓度有关，要求线速为 0.5 ~ 0.8 米/秒，最好为 0.6 ~ 0.75 米/秒。反应器上部的温度与催化剂床层温度应相同或接近；反应压力决定于所用催化剂的活性，一般在 0.05 ~ 0.2Mpa。

本发明是减少硫铵生成量或不产生硫铵的丙烯腈工艺主要部分。丙烯、氨和空气通过本发明的流化床反应器后，生成气体经冷却进入急冷塔冷却，再去吸收塔用低温水将气体中全部有机物吸收下来。吸收液去萃取塔以水为溶剂将丙烯腈与乙腈分离。由塔顶蒸出的粗丙烯腈含有氢氰酸和少量水，再经脱氢氰酸塔和脱水塔得高纯度丙烯腈产品。

本发明也是利用丙烯氨氧化的二次反应消除反应气体中的未反应氨，但不加任何有机物。其特点是在流化床反应器的催化剂床层上部进行二次反应。反应气体离开催化剂床层后，其中除生成的丙烯腈、乙腈、氢氰酸、丙烯醛、丙烯酸、一氧化碳、二氧化碳等主副产物之外，尚含有少量未反应丙烯和氨，在流化床反应器上部与稀相存在的催化剂接触进一步反应。其中的未反应氨与副产的丙烯醛和残余丙烯反应生成丙烯腈，因此可以增加丙烯腈产量和减少丙烯醛含量，是十分有利的。

由于反应气体离开催化剂床层后并非均匀上升，在流化床反应器上部加入内部构件后，有利于未反应气气泡的破碎，增强了气固相混合，提高了气体与催化剂在反应稀相区的接触效率，因而提高了氨的转化率，促成了未反应气中氨含量的下降，取得了很好的效果。本发明的流化床反应器完全适于丙烷、丙烯、丁烯、间二甲苯的氨氧化反应，不仅可用于旧有设备的改造，亦可用于新工艺的开发，对氨氧化工艺来说，可强化生产，提高反应效率，缩短工艺流程，减少环境污染，具有较大的经济效果。下面通过实施例对本发明作进一步阐述：

【比较例 1】

用 CN1021638C 例 1 组成的催化剂。流化床反应器内径 38mm，高约 2m。加入 550g 催化剂，催化剂流化层高约 320mm。反应温度 435℃，反应压力 0.08MPa，原料气配比为：丙烯：氨：空气=1：1.2：9.8；混合气流速 4.3 升/分。结果丙烯转化率 96.2%，丙烯腈单收 80.1%，丙烯腈选择性 83.3%，氨转化率 93%。

【实施例 1】

与实施例 1 条件相同，但在反应器上部加入 5 块多孔板。第 1 块高度为 300mm，以后 4 块高度分别为 350、400、450 和 500mm。多孔板孔径 4mm，开孔率 40%。反应结果为丙烯转化率 98.5%，丙烯腈单收 81.7%，丙烯腈选择性 82.9%，氨转化率 98.5%。

【实施例 2】

与实施例 2 条件相同，但加入 3 块相同的多孔板，第 1 块高度不变，第 2、3 块板高度分别为 400 和 500mm。结果丙烯转化率 97.8%，丙烯腈单收 81.2%，丙烯腈选择性 83.0%，氨转化率 97.8%。

【实施例 3】

与实施例 2 条件相同，但加入 8 块相同的多孔板，第 1 块高度不变，以后几块间距均为 30mm。反应结果丙烯转化率 98.8%，丙烯腈单收 81.7%，丙烯腈选择性 82.7%，氨转化率 98.7%。

【实施例 4】

与实施例 2 条件相同，但催化剂加入量 750g，混合气流速增加到 6 升/小时。结果丙烯转化率 98.7%，丙烯腈单收 81.8%，丙烯腈选择性 82.9%，氨转化率 99.0%。

【实施例 5】

按实施例 1 条件，但反应器中加入 10 目 $6 \times 6\text{mm}$ 不锈钢丝网圆筒形填料。填料底部高度为 300mm，长度 200mm。结果丙烯转化率 98.8%，丙烯腈单收 81.4%，丙烯腈选择性 82.4%，氨转化率 99.1%。

CERTIFICATE

The appendix to the present certificate is the following copy of the patent application submitted to the Chinese Patent Office

Filing date: 06.06.1997

Application No.: 97106455.5

Class of application: Invention

Title of invention: PROCESS FOR REMOVING UNREACTED
AMMONIA FROM AN EFFLUENT IN A HYDROCARBON
AMMOXIDATION REACTION

Inventor(s): 1. CHEN, Xin
2. WU, Lianghua

Applicant(s): 1. China Petrochemical Corporation
2. Shanghai Research Institute of Petrochemical
Technology, SINOPEC

Ying, JIANG

Commissioner of China State
Intellectual Property Office

MAINTENANCE FEE TRANSMITTAL FORM

Address to: Assistant Commissioner for Patents
Box M. Fee
Washington, D.C. 20231

EXPRESS MAIL # - EL 501 637 058 US

Enclosed herewith is the payment of the maintenance fee(s) for the listed patent(s).

1. A check for the amount of \$00.00 for the full payment of the maintenance fee(s) and any necessary surcharge on the following patents is enclosed.
2. ☒ The Commissioner is hereby authorized to charge \$850.00 to cover the payment of the fee(s) indicated below to Deposit Account No. 16-1150.
3. ☒ The Commissioner is hereby authorized to charge any deficiency in the required fee(s) or credit any overpayment to Deposit Account No. 16-1150.

*Information required by 37 CFR 1.366(c)(columns 1 & 5). Information requested under 37 CFR 1.366(d) (columns 2-4 & 6-9)

Item	Patent Number* 1	Fee Code 2	Maintenance Fee Amount 3	Surcharge Amount 4	U.S. Serial Number* 5 [06/555/555]	Patent Date 6 mm/dd/yy	Application Filing Date 7 mm/dd/yy	Payment Year 8	Small Entity? 9
1	5,657,925	183	\$850.00	\$00.00	08/564,671	08/19/97	11/29/95	3.5	NO
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									

Sub-totals-Columns 3 & 4

\$850.00

\$00.00

Total Payment

\$850.00

Use additional sheets for listing additional patents.

(For Office Accounting Use Only)

Respectfully submitted:

PENNIE AND EDMONDS LLP

(Payor's name)

16-1150

(Payor's number, if assigned)

212-790-2847

(Payor's Telephone Number)



AUTHORIZED SIGNATURE